

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

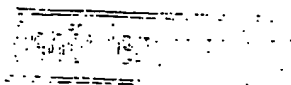


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3009235 A1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**C08F8/32**  
C 08 F 20/60  
C 09 D 5/25  
H 05 B 33/20  
H 01 G 4/22

⑳ Aktenzeichen: P 30 09 235.4  
㉑ Anmeldetag: 11. 3. 80  
㉒ Offenlegungstag: 1. 4. 82



㉓ Anmelder:  
Fischer, Albrecht G., Prof. Dr., 4600 Dortmund, DE

㉔ Erfinder:  
Kutty, T.R.N., Dr.; Fischer, Albrecht G., Prof. Dr., 4600  
Dortmund, DE

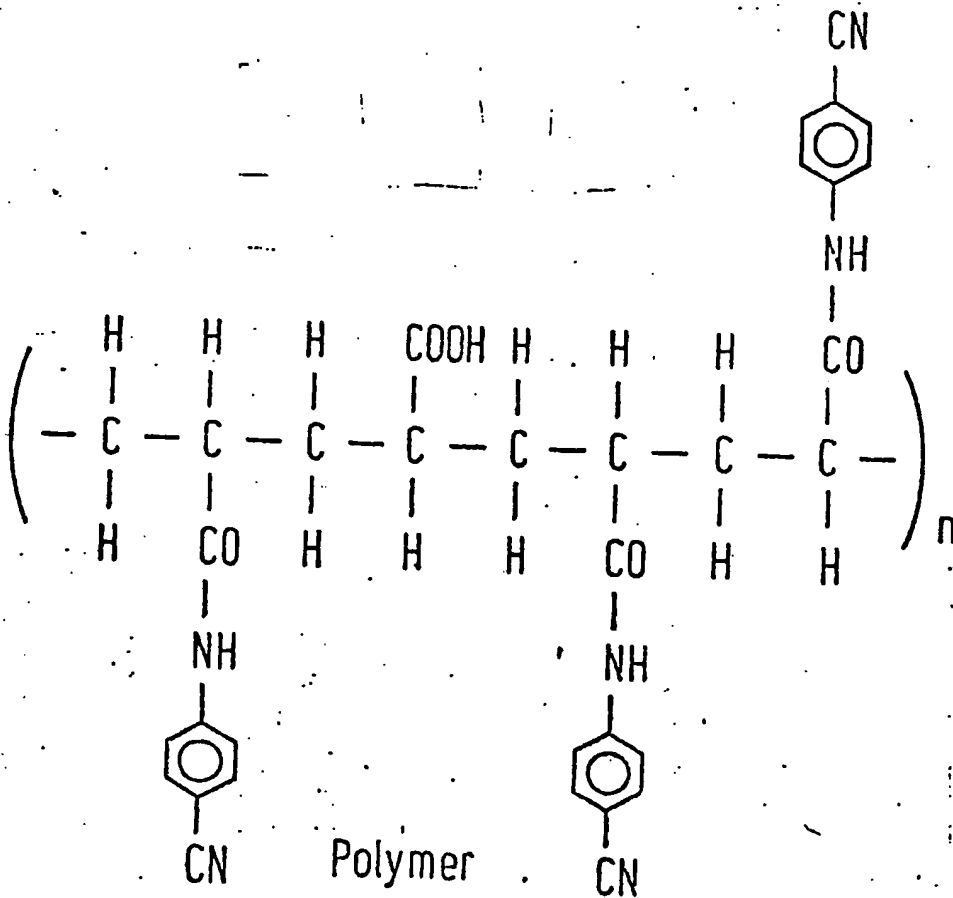
DE 3009235 A1

⑤④ Thermoplastisches hydrophobes Kunstharz mit hoher Dielektrizitätskonstante

DE 3009235 A1

Patentansprüche

- (1) Hochdielektrisches hydrophobes Kunstharz zur Einbettung von Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpulvern für Displays, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Kondensation von Polyacrylsäure mit Para-Aminobenzonitril hergestellt wird und die nachfolgende Struktur aufweist.



*Eingefangen am 11.3.1980*

- 2) Hochdielektrischer polymerer Sprüh-Lack für Leucht- und andere elektrische Kondensatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein in Tetrahydrofuran und Dimethylformamid lösliches, thermoplastisches Polymer durch Kondensation von Polyacrylsäure und Para- Aminobenzonitril hergestellt wird, wobei die hohe Dielektrizitätskonstante von den im elektrischen Feld deformierten, polaren Nitril-Gruppen bewirkt wird, die gute Adhäsion ans Substrat von den ungesättigten Carboxylgruppen.
- 3) Hochdielektrische Harzschicht zum Gebrauch in Kondensatoren, insbesondere Elektrolumineszenz-Leuchtkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als erste Haftschrift auf das Substrat eine nicht vollständig durch-kondensierte Harzschicht mit ungesättigten Carboxylgruppen aufgebracht wird, und erst darauf die dickere, eigentliche dielektrische Schicht, welche aus fast vollständig mit Aminobenzonitril kondensierter Polyacrylsäure besteht, gefolgt von der Hinterelektrode.

- 11 -

3009235

3

Thermoplastisches hydrophobes

Kunstharz mit hoher Dielektrizitätskonstante.

BAD ORIGINAL

eingezogen am 11.3.1980

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung bei wechsellspannungsbetriebenen Destriau-Typ-Elektrolumineszenz-Displays, bei denen bekanntlich Leuchtstoffpartikel, in ein Kunstharz eingebettet, in einem "Leuchtkondensator" vom elektrischen Wechselfeld zum Leuchten angeregt werden.

In vorangegangenen Veröffentlichungen haben wir bereits beschrieben, in welcher Weise wir diese Leuchtplatten verbessert haben. Neben anderen Verbesserungen benutzten wir, zwecks Erniedrigung der Betriebsspannung dieser Leuchtzellen von anfänglich etwa 250 Volt (effektiv) auf etwa 50 Volt, bereits ein Kunstharz als Einbettungsmittel, das eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von 20 hat (gegenüber normalen Kunstharzen mit  $\epsilon = 5$ ). Dadurch steigt die wirksame Feldstärke in den eingebetteten Leuchtstoffpartikeln ( $\epsilon = 10$ ) etwa auf das Vierfache an. Da die Leuchtdichte solcher Zellen exponentiell mit der Feldstärke ansteigt, kann man also die gleiche Leuchtdichte bei viel niedrigerer angelegter Spannung erzielen. Dies wirkt sich günstig auf die Anforderungen an die äußere Adressier-Elektronik aus.

Als einziges kommerziell-verfügbares Kunstharz-Einbettungsmittel mit genügend hoher Dielektrizitätskonstante kam bisher eine Mischung von Cyanoäthylstärke (spröde) mit Cyanoäthylsukrose (Weichmacher) in Frage. Dieser Stoff hat ein  $\epsilon$  von 20, ist thermoplastisch und ist in Dimethylformamid löslich, alles Eigenschaften, welche für die Herstellung von Displays günstig sind.

Leider aber hat dieser Kunststoff den Nachteil, daß er, wie alle Stärke- oder Zelluloseverbindungen, hygroskopisch ist. Bis zu 2 Gewichts-% Feuchtigkeit werden von solchen Schichten aufgenommen. Dies führt, bei der Verwendung als Einbettungsmittel für Elektrolumineszenzpulver, infolge der hohen elektrischen Belastung, zu Elektrolyseerscheinungen, also Zersetzung, der Oberflächen der Leuchtstoffpartikel. Dies ist sichtbar als dunkle Verfärbung mit einhergehender Einbuße an Leuchtdichte, als Entwicklung von Gasblasen, und schließlich als dielektrischer Durchschlag mit Zerstörung des Displays.

Diese vorzeitige Alterung der Displays konnte nur durch mühevollen, sorgfältigen Trocknung, Aufsprühen der Schichten in trockener Atmosphäre, und durch Feuchtigkeits-undurchdringliche Einkapselung der Leuchtplatten hintangehalten werden.

Erfindungsgemäß werden diese Nachteile vermieden, während die Vorteile beibehalten werden, durch Verwendung eines von uns neu entwickelten hochdielektrischen Kunstharzes, das ebenfalls eine hohe Dielektrizitätskonstante von 20 hat, ebenfalls thermoplastisch und in organischen Solventien löslich ist, aber hydrophobe Eigenschaften hat, also keine Luftfeuchtigkeit aufnimmt. Damit lassen sich also dauerhafte Elektrolumineszenz-Displays mit langer Betriebs-Lebensdauer auf einfache Weise herstellen.

Im Folgenden wird die Herstellung dieses neuen Kunststoffes beschrieben:

#### Obersicht über das Syntheseverfahren:

Acrylsäure-Radikale werden polymerisiert und die Polyacrylsäure mit p-Aminobenzonitril kondensiert. Durch Variation der Anteile können Polymere mit unterschiedlicher Plastizität und Dielektrizitätskonstanten produziert werden. Die Carboxyl-Gruppen COOH sind wichtig für das thermoplastische und Adhäsionsverhalten des Kunstharzes, während die Aminobenzonitril-Gruppen zur hohen Dielektrizitätskonstante beitragen. Die Synthese wird in der Abbildung illustriert.

#### Herstellungsverfahren:

Die Polymerisation von Acrylsäure wird in verschlossenen, evakuierten Glasampullen von 25 ml Inhalt durchgeführt. In einem typischen Experiment wird 3.75 ml Acrylsäure (0,055 Mol) mit 11 ml Benzol (getrocknet über Molekularsieb Linde A 4) und mit 0.10 g 2,2'-Azo-Bis-2-Methylpropionitril gemischt. Letzteres dient als der Katalysator, welcher die freien Radikale erzeugt. Die Glasampulle wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und, während sie evakuiert wird, mit einer Gebläseflamme abgeschmolzen. Die Polymerisation wird während 3 Std. bei 60 °C durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Mischung aus Dimethylformamid und Chloroform gelöst und aus Methanol rekristallisiert.

Sodann werden 3.28 g p-Aminobenzonitril (0.025 Mol) in 500 ml Methanol gelöst und in die konzentrierte Lösung des Polymers in Dimethylformamid zugegeben, unter tropfenweiser Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure (1-2 ml) zur Kondensationsreaktion. Nach dem Absetzen wird das Produkt gefiltert und mit Methanol gewaschen. Das so erhaltene Polymer wird in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Dimethylformamid gelöst und ist jetzt fertig zum Aufsprühen mit einer Pistole auf die leitfähige durchsichtige Elektrode der Elektrolumineszenz-Leuchtplatte, zwecks Herstellung unserer vorveröffentlichten Schichtenstruktur (A. Fischer, Microelectronics 7, p. 13 (1976), Fig.17).

Das neue Kunstharz wird bei ca. 120 °C klebrig und thermoplastisch, was das Einbetten des Leuchtstoffpulvers ermöglicht.

Theoretisch müßte man, um alle -COOH-Gruppen mit Aminogruppen zu kondensieren, ein 1 : 1 Molarverhältnis von p-Aminobenzonitril und Acrylsäure benutzen.

In den gegenwärtigen Experimenten wurde die Proportionalität zwischen 0.3 : 1 und 0.99 : 1 variiert. In einem typischen Fall, wo das Verhältnis 0.5 : 1 war, wurde eine Dielektrizitätskonstante von 18 gefunden, Schwankungen darüber oder darunter sind möglich.

6  
#  
3009235

Das Harz, bei dem alle  $\text{-COOH}$ -Gruppen mit Aminogruppen kondensiert sind, zeigt keine gute Adhäsion an den leitfähigen, durchsichtigen und mit Isolierschicht abgedeckten Scheiben, welche als Substrat dienen, mehr, zeigt dafür aber sehr geringe Wasseraufnahme. Hingegen hat das nur zu etwa 50% gesättigte Harz sehr gute Adhäsion, zeigt dafür aber etwas höhere Wasseraufnahme (jedoch noch immer um Größenordnungen niedriger als Cyanoäthyl-Stärke-Sucrose). Dies kann man ausnutzen, indem man die allererste Klebeschicht auf dem Substrat aus einem zu 50% gesättigten Harz aufsprüht, und erst die darauffolgende, dickere Schicht, in welche das Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpulver eingebettet wird, aus dem gesättigten Harz herstellt.

Die Elektrolumineszenz-Displays, welche mit diesem Kunststoffmaterial hergestellt wurden, zeigten einen achtmal langsameren Abfall der Leuchtdichte mit der Zeit bei Betrieb mit 50 V, 10 KHz, in feuchtigkeitsgesättigter Luft von Zimmertemperatur, als ähnliche Displays mit dem vorher-benutzten, hydrophilen Cyanoäthylstärke-Sukrose-Einbettungsmittel. Dies ist auf die hydrophobe Eigenschaft des neuen Materials zurückzuführen.

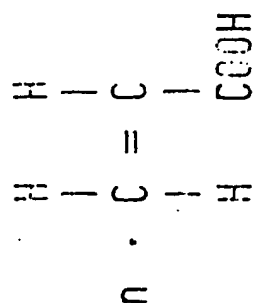
# STRUKTUR DES HOCHDIELEKTRISCHEN POLYMERS

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

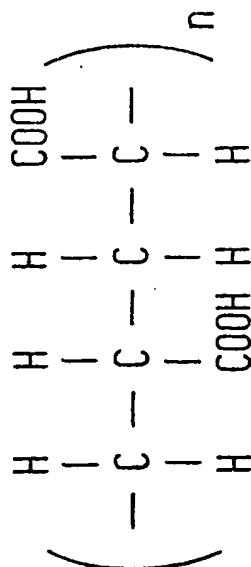
3009235  
C08 F 8/32  
11. März 1980  
1. April 1982

- 1 -

3009235

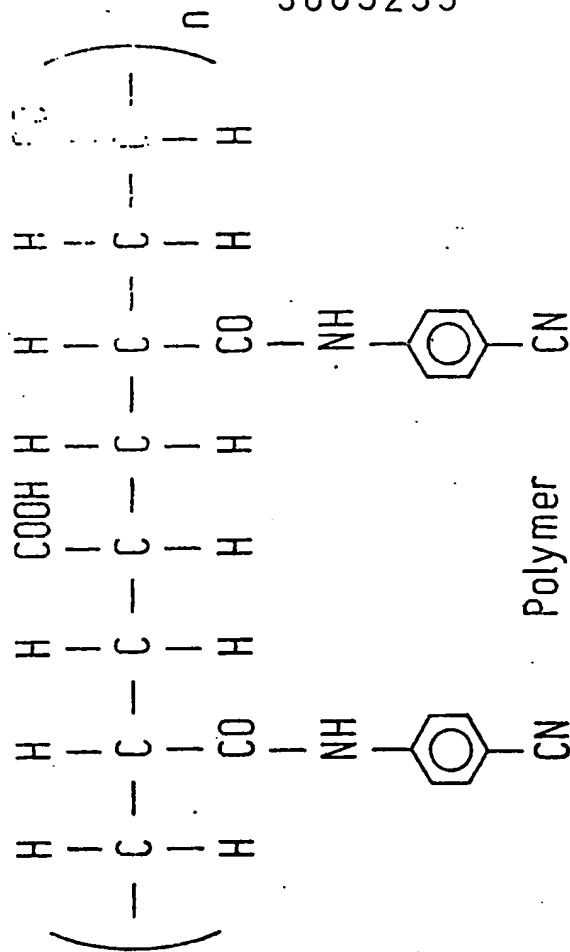


Polymerisation



p-Aminobenzonitril

Kondensation



Polymer